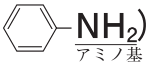
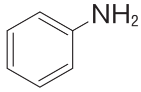
第14講

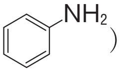
3　芳香族アミン（）

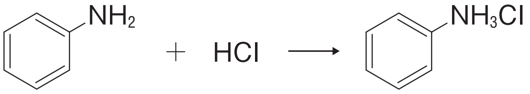
名　慣用名を暗記しよう



アニリン

反応　H^+を受け取る・電子供与性・C＝O付加

a．塩基性（NH_3 >  ）

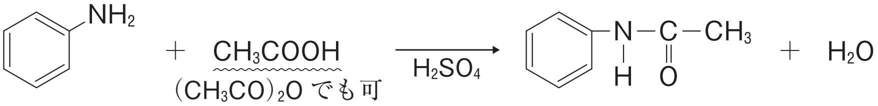


アニリン塩酸塩

b．酸化されやすい

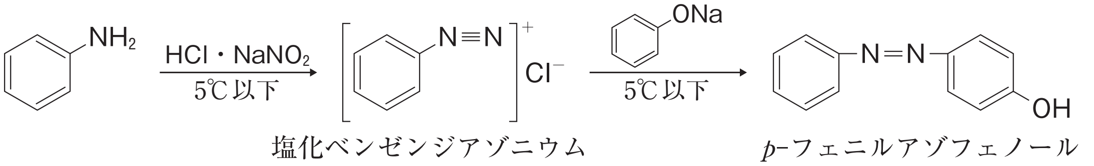
- ・空気中　$\xrightarrow{O_2}$　赤〜黒
- ・さらし粉水溶液　$\xrightarrow{ClO^-}$　紫　検　芳香族アミン
- ・二クロム酸カリウム水溶液　$\xrightarrow{Cr_2O_7^{2-}}$　黒↓（アニリンブラック）　検　芳香族アミン

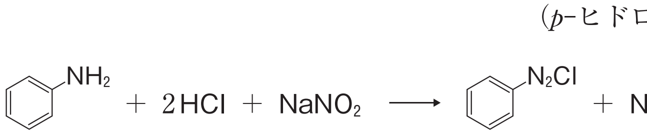
c．アミド化



アセトアニリド

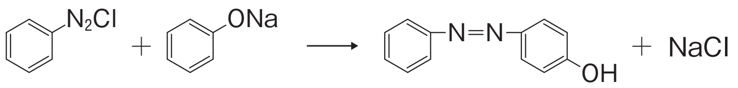
d．ジアゾ化・カップリング



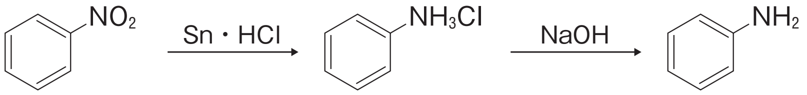
ジアゾ化　

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

カップリング



製法　ニトロベンゼンの還元



©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第14講　演習問題

18　有機化合物に関する実験(A)～(E)を行った。次の説明文を読み，問1～7に答えよ。

(A)　常温でニトロベンゼンは黄色の液体で，その密度は1.2 g/cm³である。純粋なニトロベンゼン5.0 mLを三角フラスコにとり，濃塩酸(密度1.14 g/cm³)25.0 mLを加えた(状態①)。つぎに，粒状の金属スズ数個を加えて，よく振り混ぜながら50℃の温浴中で反応させた。20分後にニトロベンゼンはすべて反応していた(状態②)。

(B)　(A)の反応後，未反応のスズを除き，6.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加えて反応液を塩基性にすると淡黄色の乳濁液が得られた。そこで，この乳濁液をすべて分液漏斗に移し，ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜてから静置すると2層に分離した。上層を取り出して三角フラスコに移し，そこへ無水硫酸ナトリウムを入れて水分を除去した。そののち，ジエチルエーテルを蒸発させてアニリン4.0 gを得た。

(C)　アニリンに希塩酸を加えて溶かした溶液を試験管にとり，0℃に冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると有機化合物 [X] が生成した。

(D)　(C)で得た [X] の水溶液に，0℃に冷却しながらナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると，橙色の有機化合物 [Y] が生成した。

(E)　[X] の水溶液を20℃で静置したところ，気体の発生が認められた。

問1　(A)で起こる反応を化学反応式で書け。

問2　(A)の状態①と状態②で三角フラスコを静置して観察すると，内部の液体はどのような状態となっているか。状態①と状態②の相違がわかるように，それぞれの様子を文章で説明せよ。ただし，金属スズについての説明文は不要である。

問3　(B)の下線部で起こる反応を化学反応式で書け。

問4　以下の(イ)～(ホ)から，(B)で得られた化合物がアニリンであることを確認するための実験として適当なものを二つ選び，記号で答えよ。

(イ)　さらし粉水溶液を加えると(赤)紫色になる
(ロ)　デンプン水溶液を加えると青紫色になる
(ハ)　硫酸酸性にした二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱すると黒色になる
(ニ)　アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると銀が析出する
(ホ)　フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿を生じる

問5　(B)で得られたアニリンが純粋なものであった場合，その物質量は(A)で最初にとったニトロベンゼンがすべてアニリンに変化したと考えた場合の何％になるか。有効数字2桁で答えよ。

問6　XとYに当てはまる有機化合物の構造式を書け。

問7　(E)の反応を化学反応式で書け。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第14講　確認テスト

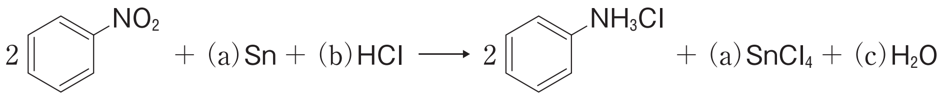
1　下の文中のA～Eに当てはまる化合物として適切なのはどれか。

アニリンを塩酸に溶かして氷で冷やしながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えるとAの水溶液が得られる。Aは5℃以下の水溶液中では安定であるが，温度を上げると窒素を発生しながらBに変化する。Bを水酸化ナトリウム水溶液に溶かすとCができる。Cに二酸化炭素を高圧下で反応させてできる化合物に希硫酸を加えるとDができる。DにEを作用させてできるエステル化合物は解熱剤や鎮痛剤として利用されている。

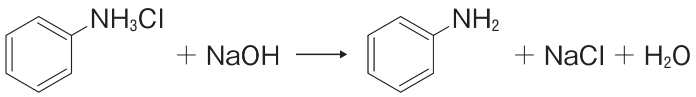
A：アセトアニリド　　B：フェノール　　C：ナトリウムフェノキシド
D：サリチル酸　　　　E：メタノール

ア　AとBとC　　イ　AとBとE　　ウ　AとDとE　　エ　BとCとD
オ　CとDとE

2　下記の一連の反応に関する説明で正しいのはどれか。



……(1)



……(2)

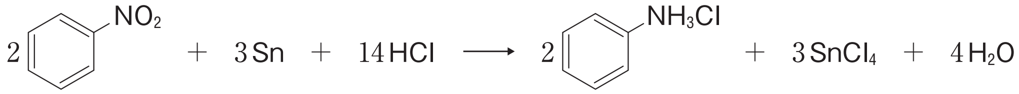
A：反応過程(1)の中のSnとHClは還元剤として働いている。
B：反応式中の(a)の数値としては3が正しい。
C：(1)の反応の終了は出発物の油滴が見えなくなることで判断できる。
D：(2)の生成物に亜硝酸ナトリウムを作用させるとアゾ化合物が生成する。
E：反応過程(2)では生成物が水に不溶性の沈殿として得られる。

ア　AとBとC　　イ　AとBとE　　ウ　AとDとE　　エ　BとCとD
オ　CとDとE

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第14講　演習問題

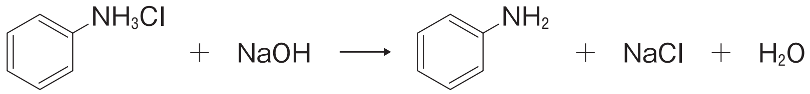
18　問1



問2　①黄色の液体が下に沈んでいる。

②均一な溶液である。

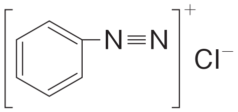
問3



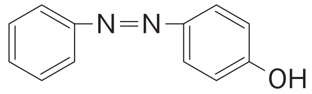
問4　(イ)，(ハ)

問5　88%

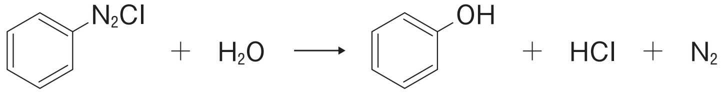
問6　X：



Y：



問7



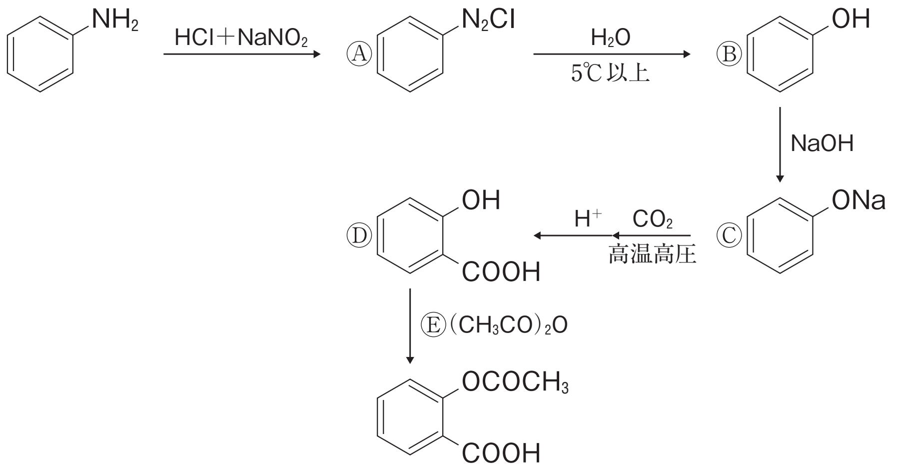
ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第14講　確認テスト

1　エ

【解説】

化合物Ａ～Ｅは以下のようになる。

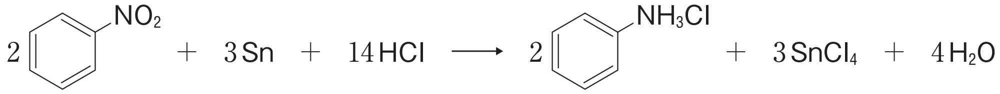


2　エ

【解説】

Ａ：還元剤として働くのはSnのみである。

Ｂ：反応式は以下のようになる。



Ｃ：アニリン塩酸塩は水に溶ける。

Ｄ：ジアゾ化により，塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。
（正確には，塩酸を加え，5℃以下にする。今回はその操作をしているものとみなす⇒選択肢からもそう判断するしかない。）

Ｅ：反応過程⑵の生成物アニリンは水に不溶性だが，水とほぼ密度が同じため，沈殿ではなく，上層に分離もしくは乳濁液となる。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。